



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11314901 A**(43) Date of publication of application: **16.11.99**

(51) Int. Cl. **C01B 3/38**
B01J 19/00

(21) Application number: **11037672**(22) Date of filing: **16.02.99**(30) Priority: **17.02.98 DK 98 216**(71) Applicant: **HALDOR TOPSOE AS**

(72) Inventor: **CHRISTENSEN PETER SEIER**
CHRISTENSEN THOMAS
SANDAHN
PRIMDAHL IVAR IVARSEN

(54) **AUTOTHERMAL STEAM REFORMING METHOD**
OF HYDROCARBON SUPPLY SOURCE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a soot-free autothermal steam reforming method of a hydrocarbon supply source.

SOLUTION: The supply source is autothermally reformed

in an autothermal reactor at a given temp. and a given steam-carbon ratio of the supply source, and the reactor is operated under pressure higher than the critical value. Thus, the hydrocarbon supply source is reformed with steam in a soot-free state. Therefore, the steam-reformed supply source is free from soot.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

J1017 U.S. PTO
09/883966
06/20/01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314901

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

B 0 1 J 19/00

B 0 1 J 19/00

A

J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-37672

(22) 出願日 平成11年(1999) 2月16日

(31) 優先権主張番号 0 2 1 6 / 9 8

(32) 優先日 1998年 2月17日

(33) 優先権主張国 デンマーク (D K)

(71) 出願人 590000282

ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ
ベツト
デンマーク国、2800 リングビー、ニマレ
ベエイ、55

(72) 発明者 ベーター・ザイエル・クリステンセン
デンマーク国、2400コベンハーゲン エ
ヌ・ファウ、グラスベエイ、7、1テイ・
ー・ファウ

(72) 発明者 トマス・ザンダー・クリステンセン
デンマーク国、2800リングビー、クルスビ
ーエルトフテン、52

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素供給源のオートサーマル水蒸気改質の方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素供給源のオートサーマル水蒸気改質の方法を提供する。

【解決手段】 与えられた温度および供給源の与えられた水蒸気-炭素比率において、オートサーマル反応器で供給源をオートサーマル的に改質し、そして臨界値より高い反応器内の圧力で操作することによって、炭化水素供給源をスートフリーに水蒸気改質する方法であって、その際水蒸気改質された供給源中にすすが存在しない上記方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 与えられた温度および供給源の与えられた水蒸気-炭素比において、オートサーマル反応器で供給源をオートサーマル的に改質し、そして臨界値より高い反応器内の圧力で操作することによって、炭化水素供給源をスートフリーに水蒸気改質する方法であって、その際水蒸気改質された供給源中にすすが存在しない上記方法。

【請求項 2】 操作圧力が、 $p \geq 13.4 - 0.00753 \cdot T_{\text{adiabatic}} - 1.74$ S/C (式中、 p は、圧力 MPa であり、 T は、改質された供給源の断熱状態にあるガス温度 K であり、そして S/C は、供給源中の水蒸気-炭素のモル比である) の値に調整される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 操作圧力が、 $p \geq 15.0 - 0.00914 \cdot T_{\text{exit}} - 1.92$ S/C (式中、 p は、圧力 MPa であり、 T は、改質された供給源の反応器出口でのガス温度 K であり、そして S/C は、供給源中の水蒸気-炭素のモル比である) の値に調整される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 操作圧力が、2.9MPa を越える請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 操作圧力が、3.5MPa を越える請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 操作圧力が、3.5MPa を越え、オートサーマル的に改質される供給源の断熱状態の温度が 1042℃ を越え、そして供給源中の水蒸気-炭素比が ≥ 0 である請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、炭化水素供給源のスートフリー (soot free) のオートサーマル改質 (ATR) に関する。

【0001】 オートサーマル改質では、バーナー燃焼帯域における火炎反応 (flame reaction) および引き続いての部分的に燃焼した供給源の水蒸気改質触媒の固定床における水蒸気改質により化学量論量以下の量の酸素を用いて炭化水素供給源の燃焼が行われる。炭化水素の化学量論量以下の燃焼により、すすが形成されるという欠点

がある。すすの形成は、特別な仕様のバーナーを使用し、そして ATR 工程の操作条件を制御することによって避けることができる。すすは、操作条件の特定の範囲内においてのオートサーマル反応器の火炎中で形成される。ATR 反応器に送られるその他の成分に対する水蒸気の量が、臨界値よりも低い場合には、反応する供給流中にすすが形成される。バーナーノズルの仕様は、水蒸気と炭素の臨界比に影響する。ATR に有用であるそのようなバーナーの 1 つは、米国特許第 5,496,170 号明細書に記載されている。制限された量の水蒸気は、水蒸気と炭素の臨界比として示すことができ、これは炭化水素供給流中の炭素のモル流量に対する水蒸気のモル供給流量である。炭化水素供給源は、天然ガス、又は LPG、ブタン、ナフサ等を包含するその他の種類の炭化水素の形態であることができる。炭素のモル流量は、炭化水素の炭素含有量倍の炭化水素のモル流量として計算される。

【0002】 すすの形成の原因とならない操作条件の例は、Christensen and Primdahl (Hydrocarbon processing, March 1994, 第 39 ~ 46 頁) による文献にまとめられている。これらの条件を表 1 に示す。試験は、パイロットプラントで行った。比較的小さなパイロットユニットからの熱損失のために、断熱式 ATR の出口温度は測定した ATR 出口温度よりも高いであろう。このことは、そこからの熱損失を無視してより大きなユニットが正確に同じ操作条件で用いられる場合には、ATR 出口温度は断熱状態の ATR 出口温度に近くなることを意味している。すすの前駆体は、ATR の燃焼帯域で形成される。大部分の熱損失は、燃焼帯域の後で起こる。引き続いての熱損失は、燃焼帯域での反応に全く影響しない。酸素-炭素比 (O_2/C) も同様に表 1 に示す。この比率の定義は、水蒸気-炭素比と同様であるが、水蒸気は酸素で置き換えられる。ATR 反応器からの出口温度は、反応器からの熱損失がわかる場合には、 O_2/C 比から計算することができる。

表 1

ケース 番号	酸素-炭素 比	H ₂ O/C	CO ₂ /C	測定したATR 出口温度℃	断熱式ATR 出口温度℃
A	0.60	1.43	0	950	1013
B	0.62	0.59	0	1065	1173
C	0.60	0.86	0	1000	1073
D	0.67	0.68	0.47	1018	1147
E	0.70	0.67	0.75	1030	1147
F	0.73	0.58	0.98	1028	1177

すす形成の原因とならない操作条件 (Christensen and Primdahl, 1994より)

有利には、この工程は、低い水蒸気-炭素比で操作される。というのも、低い比率により、ATR プラントに対する投資費用が低下し、そしてプラントの操作に必要なエネルギー消費が減少するからである。さらに、低い水蒸気-炭素比により、例えばメタノールまたはジメチルエーテルの合成およびフィッシャー-トロプシュ法用のための、COに富んだガスを製造するために、生成する合成ガスの組成を最適化することも可能である。

【0003】操作圧力が、水蒸気-炭素の臨界比に非常に大きく影響することが見出された。

【0004】さらに、与えられた温度および供給源の水蒸気-炭素比において、オートサーマル反応器の操作圧力を臨界値より高く調整した場合には、供給源が、有害なすすを形成することなく、オートサーマル的に改質されることが見出された。

【0005】従って、本発明は、水蒸気改質された供給源にすすが存在しないように、与えられた温度および供給源の与えられた水蒸気-炭素比においてオートサーマル反応器の操作圧力を臨界値より高く調整して、オートサーマル反応器における炭化水素供給源をスートフリーにオートサーマル改質する方法にある。

【0006】操作圧力が上昇すると、水蒸気-炭素の臨界比は減少する。本発明の手段では、ATR 反応器内の操作圧力は、すすの形成を抑制するための臨界的なパラメーターである。操作圧力を上昇させることによって、低い水蒸気-炭素比で有利に操作することができる。

【0007】実際の臨界圧力は、ATR 反応器に用いられるバーナーの仕様に依りて異なるであろう。

【0008】好ましくは、圧力は、水蒸気-炭素比、反応器の出口温度および圧力の以下の関係を満たすために調整される： $p \geq 15.0 - 0.00914 T_{\text{exit}} - 1.92 \cdot S/C$ また

は断熱条件での $p \geq 13.4 - 0.00753 \cdot T_{\text{adiabatic}} - 1.74 S/C$ 、ここで p は、圧力MPaであり、 T は、反応器の出口または断熱条件のそれぞれのガス温度K であり、 S/C は、供給ガス中の水蒸気-炭素のモル比である。

【0009】0.86~2.95MPa の圧力範囲で本発明を試験した。しかしながら、本発明は、これよりも高い操作圧力で適用できることも以下の実施例から明らかである。

実施例 1

試験ユニットは、ATR 反応器に供給源を供給するシステム、ATR 反応器自身および生成ガスの後処理のための装置からなる。

【0010】供給流は、天然ガス、水蒸気、酸素および水素からなる。全てのガスは、操作圧力に圧縮され、そして操作温度に予熱される。天然ガスは、ATR 反応器に入る前に脱硫される。供給源は、2つの流れに組み合わせられ、そしてATR のバーナーに送られる。実施例で使用したバーナーは、米国特許第5,496,170号明細書に記載されており、ここでこれは参考として取り込まれる。1つの供給流は、天然ガス、水素および水蒸気を含有する。この供給流は、500℃に加熱される。もう一方の供給流は、酸素および水蒸気を含有する。この供給流は、220℃に加熱される。

【0011】ATR 反応器において、化学量論量以下の燃焼および引き続いての接触水蒸気改質およびシフト反応が行われる。入口および出口ガス組成は、ガスクロマトグラフィーにより測定される。生成ガスは、改質およびシフト反応に関して平衡である。

【0012】ATR 反応器の下流では、工程ガスが冷却され、生成ガス中の大部分の水蒸気が凝縮する。すすが形成される場合には、凝縮物中に捕捉される。この凝縮物は、重量および吸光分光分析の両方に付される。

【0013】以下の試験は、水蒸気-炭素の臨界比に対する操作圧力の影響を説明するために行った。使用した

炭化水素は天然ガスである。天然ガスの組成は表2に示す。

表2

天然ガスの組成	
成分	モル分率%
N ₂	0.45
CO ₂	1.20
CH ₄	95.36
C ₂ H ₆	2.22
C ₃ H ₈	0.45
C ₄ H ₁₀	0.23
C ₅ H ₁₂ および より高級な炭化水素	0.08

各試験は、水蒸気に富んだ側から水蒸気-炭素の臨界比に近づけることによって行った。この試験は、十分に高

い水蒸気流量でスートフリー条件を保証して開始した。次いで、水蒸気流を段階的に減少させ、水蒸気-炭素比を約0.03に低下させた。このシステムを安定化し、その後すす含有量に関して凝縮物を検査した。凝縮物が依然としてスートフリーである場合には、次の段階を行った。この「スートフリー条件」という用語は、すす形成を無視してよい条件を意味する。水蒸気-炭素の臨界比で形成されるすすの量は約3~5 ppmであった。

【0014】2つの異なる操作温度で測定した圧力の関数としての水蒸気-炭素の臨界比を表3に示す。流量は、全ての試験において100Nm³/hの天然ガスおよび3Nm³/hの水素とした。100Nm³/hの天然ガスは、102.5Nm³/hの炭素の流量に相当する。水蒸気流は、与えられた水蒸気-炭素比を得るために調整した。酸素流量は、所望の操作温度を得るために調整し、そして55~62Nm³/hの範囲で変化させた。

【0015】比較的小さなパイロットユニットからの熱損失のために、断熱式ATR 出口温度は、表2に示された温度より高いであろう。大きな工業的ユニットは、断熱式と非常に近くなり、そして従って工業的なユニットを正確に表3に示される同じ条件で操作した場合には、そのようなユニットからの出口温度は、表3に示す断熱式に非常に近くなるであろう。

試験番号	酸素-炭素比	圧力MPa	測定したATR 出口温度℃	断熱式ATR 出口温度℃	水蒸気-炭素の臨界比
1.1	0.58	1.91	960	1041	0.96
1.2	0.57	2.16	960	1026	0.78
1.3	0.56	2.46	960	1039	0.62
1.4	0.54	2.75	960	1014	0.50
1.5	0.60	1.77	1035	1113	0.68
1.6	0.58	2.06	1035	1103	0.39
1.7	0.57	2.46	1035	1110	0.27
1.8	0.55	2.95	1035	1104	0.15

圧力および操作温度の関数としての水蒸気-炭素の臨界比

表3の試験に示されているATR 反応器からの生成ガスの組成は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。選択

されたガス組成を表4に示す。ガス組成は、乾燥モル%として示し、これは水蒸気が含まれない場合のガス成分のモル組成である。

表 4

表 3 の試験の生成ガスの組成 (乾燥モル%)					
試験番号	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
	%	%	%	%	%
1.1	65.2	0.21	25.7	7.91	0.89
1.4	63.0	0.25	28.0	5.50	3.26
1.5	65.2	0.24	27.7	6.49	0.87
1.7	64.0	0.22	30.7	3.80	1.31

水蒸気-炭素の臨界比の非常に強い依存性が両方の操作温度で認められる。1035℃の操作温度では、圧力がファクター 2 未満で上昇した場合には、水蒸気-炭素の臨界比はファクター 4.5 で低下する。

【0016】表 3 に示されたデータは、式 $p=15.0-0.00914 \text{ Texit}-1.92 \text{ S/C}$ (式中T は、反応器の出口温度K である) および圧力MPa と相互に関係する。

【0017】上記の等式から、3.5MPa より高い圧力およ

び985℃より高い反応器の出口温度では、水蒸気-炭素の臨界比が0であることが計算される。

【0018】表 3 のデータは、式 $p=13.4-0.00753 \cdot T_{\text{adiabatic}}-1.74 \text{ S/C}$ (式中T は、断熱状態にある出口温度K である) と相互に関係する。上記の等式から、3.5MPa より高い圧力および1042℃より高い断熱温度では、水蒸気-炭素の臨界比が0であることが計算される。

フロントページの続き

(72)発明者 イヴァール・イヴァールセン・プリムダール
デンマーク国、2400コペンハーゲン エ
ヌ・ファウ、ダールモーゼベエイ、6-8